

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-000942
(43)Date of publication of application : 07.01.1997

(51)Int.Cl. B01J 35/02
B01J 21/06
B01J 27/053

(21)Application number : 07-172965 (71)Applicant : TITAN KOGYO KK
MATSUSHITA SEIKO CO LTD
(22)Date of filing : 16.06.1995 (72)Inventor : KURIHARA TOKUMITSU
MORIMITSU KOICHI
BUSAKA HIDEKI
SAITO TATSUO
UTAGAWA TOSHIO
KATO KENJI
MURAYAMA TAKUYA

(54) PHOTOCATALYST WITH TITANIUM DIOXIDE USED AS SUBSTRATE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a photocatalyst with titanium dioxide used as the SO₃ contg. substrate.
CONSTITUTION: Titanium dioxide contg. 0.2-20.0wt.% SO₃ and having 50-300m²/g specific surface area and 80-250Å crystalline diameter has superior photocatalytic activity. This photocatalyst is obtd. by adding sulfuric acid or ammonium sulfate to titanium dioxide or titanium hydroxide by 0.2-20.0wt.% (expressed in terms of SO₃) and heating them at ≤700°C.

LEGAL STATUS

19.06.2001

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] SO₃ a part -- a titanium dioxide -- receiving -- 0.2 - 20wt% -- photocatalyst which contains and is in the range whose specific surface area is 50-300m² / g, and whose diameter of microcrystal is 80-250Å and which uses a titanium dioxide as a base.

[Claim 2] They are a sulfuric acid or an ammonium sulfate to the slurry of non-dried hydroxylation titanium TiO₂ Receiving SO₃ The manufacture approach of a photocatalyst according to claim 1 of drying the slurry which carried out addition mixing in the amount from which a part becomes 0.2 - 20wt%, and heating the obtained cake at 100-700 degrees C.

[Claim 3] They are a sulfuric acid or an ammonium sulfate to the slurry to which heat-treatment temperature made water distribute a titanium dioxide 700 degrees C or less TiO₂ Receiving SO₃ The manufacture approach of a photocatalyst according to claim 1, of drying the slurry which carried out addition mixing in the amount from which a part becomes 0.2 - 20wt%, and heating the obtained cake at 100-700 degrees C.

[Claim 4] The manufacture approach of the photocatalyst of claim 2 in the range whose diameter of a micell of hydroxylation titanium is 10-80nm.

[Claim 5] The manufacture approach of a photocatalyst according to claim 2 that the light transmittance of 500nm is 80% or more when a hydroxylation titanium slurry is [the light transmittance in 300nm] 17.5**0.5%.

[Claim 6] The manufacture approach of a photocatalyst according to claim 2 of heating after the slurry concentration of a sulfuric acid or the hydroxylation titanium before addition of an ammonium sulfate is 10 - 400 g/l and grinds the cake after slurry desiccation to 5mm or less.

[Claim 7] The photocatalyst according to claim 1 which is a deodorant.

[Claim 8] The photocatalyst according to claim 1 which is an oil solution agent.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to a new photocatalyst and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] With the titanium dioxide for photocatalysts, when ultraviolet rays are irradiated, an electron shifts to a conduction band from a valence band by optical pumping, the electron and electron hole which were generated move to a front face, it is that work an electron hole to oxidation of surface material, and an electron works to reduction, and disassembly of various compounds and a bactericidal effect are shown. as the approach of raising the photocatalyst activity of a titanium dioxide -- Pt, WO₃, and MoO₃ and ZrO₂ etc. -- adding a metal and a metallic oxide is known. Although it is thought that it helps for an electron and an electron hole to move these metals and metallic oxides to a front face, it is expensive and there is risk of permanent contamination for the safety and environment to the body. Moreover, the example which added and heated a part for a sulfuric acid in the titanium dioxide for catalysts of general former is SO₃ although it is. There is no example which indicated using as a photocatalyst the titanium dioxide which had the part added. Although a part for a sulfuric acid is added and calcinated [fabricate and] to titanium oxide or hydroxylation titanium in JP,52-123988,A and JP,52-138491,A in order to improve the mechanical strength of a catalyst molding object etc., a part for a sulfuric acid is used as a binder. JP,01-301518,A is also added and calcinated to hydroxylation titanium by making a part for a sulfuric acid into a sintering inhibitor for amelioration of the thermal resistance of a catalyst and catalyst support, and cast reinforcement. Although JP,04-27429,A and JP,04-90825,A add and calcinate a part for a sulfuric acid to a titanium dioxide as a catalyst and support for the improvement in activity, they have added a part for a sulfuric acid only for the purpose of making solid acid reinforcement into size in these common titanium dioxides for catalysts.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] a purpose [solve / this invention / the above-mentioned problem] -- carrying out -- Pt, WO₃ and MoO₃, and ZrO₂ etc. -- as compared with the photocatalyst which is the titanium dioxide which added the metal and the metallic oxide, it has equivalent activity, and safety is to the safety and environmental pollution to the body to offer the photocatalyst which can be manufactured highly and cheaply.

[0004]

[Means for Solving the Problem] The result of having inquired wholeheartedly so that this invention persons may fill these demands, SO₃ It finds out contributing not only to the effectiveness as solid acid that addition of a part has been considered with the conventional titanium dioxide for catalysts but to improvement in photocatalyst activity, and is SO₃ further. By adjusting a content, specific surface area, and the diameter of microcrystal The photocatalyst activity which excelled more than the EQC was indicated to be a heavy-metal addition article, and it found out that the photocatalyst which there are no worries about cheap and permanent contamination, and can be used was obtained, and this invention was completed. namely, this invention -- SO₃ a part -- a titanium dioxide -- receiving -- 0.2 - 20wt% -- it contains and the photocatalyst in the range whose specific surface area is 50-300m² / g and whose diameter of microcrystal is 80-250A which uses a titanium dioxide as a base is offered. In addition, since a crystal grows and sintering advances so that a specific surface area here and the diameter of microcrystal are mainly decided by heating temperature and heating temperature becomes high, specific surface area becomes small and the diameter of microcrystal becomes large. SO₃ a part -- when using it as a deodorant, a more desirable content is 0.3 - 20wt%, and is 1.0 - 15.0wt% most preferably. Moreover, when using it as an oil solution agent, it is 1.0 - 20.0wt% and is 2.0 - 15.0wt% most preferably. specific surface area -- an application -- not related -- 50-300m² / g -- they are 70-300m² / g preferably.

[0005] The activity of a photocatalyst is so good that contacting efficiency with reacting matter is high, and is desirable. [of the one for that purpose where specific surface area is larger] When smaller than 50m² / g, activity of specific surface area is inadequate and, specifically, it is not desirable. Moreover, since the cohesive force between particles becomes very strong when specific surface area is more than 300m² / g, and after treatment, such as grinding and distribution, becomes difficult, it is not desirable.

[0006] As for the diameter of microcrystal, it is desirable that it is in the range of 80-250A. Heating is the thing of the indeterminate form which is not made almost, and what has a diameter of microcrystal smaller than 80A is [that a property tends to change] difficult handling. Moreover, a bigger thing than 250A is heated by the high temperature exceeding 700 degrees C, and since crystal growth progresses too much and specific surface area becomes small, activity is inferior in it. As a titanium dioxide which is the base of the photocatalyst of this invention, although both a rutile mold and an anatase mold can be used, an

anatase mold is desirable.

[0007] The photocatalyst as used in the field of this invention means the matter in which catalytic activity is shown by irradiating light, such as ultraviolet rays. By irradiating light, decomposition removal of various organic substances and mineral matter, sterilization, etc. can be performed, for example, specifically, it can be suitably used for the purpose, such as decomposition removal of stinkdamp, such as an acetaldehyde, a mercaptan and tobacco, and a toilet, oil, etc., sterilization of a fungus or algae, and removal. As for the photocatalyst of this invention, it is also desirable that the matter which raises the catalytic activity of metals, such as W, Sn, Mo, V, Mn, Zn, Zr, Nb, Cd, Ag, Pb, Fe, Pt, Pd, nickel, and Cu, or the oxide of those is included further. Moreover, the photocatalyst of this invention can also be used together with antimicrobial and other functional matter, such as silver, copper, and zinc.

[0008] The photocatalyst of this invention is a sulfuric acid or an ammonium sulfate to the slurry to which the slurry or heat-treatment temperature of non-dried hydroxylation titanium made water distribute a titanium dioxide 700 degrees C or less TiO₂ Receiving SO₃ It can manufacture by drying the slurry which carried out addition mixing in the amount from which a part becomes 0.2 - 20wt%, and heating the obtained cake at 100-700 degrees C. SO₃ Addition of a part prevents sintering of the titanium oxide particle at the time of heating, and it not only raises the photocatalyst activity of a titanium oxide particle, but has the effectiveness which makes distribution easy. Therefore, from the slurry to which heat-treatment temperature made water distribute a titanium dioxide 700 degrees C or less, it is SO₃ to the slurry of non-dried hydroxylation titanium. What added the part is more desirable.

[0009] After carrying out amalgam decomposition of the hydroxylation titanium to a micell furthermore, when a part for a sulfuric acid is added, a more detailed titanium-dioxide particle is obtained, a photocatalyst with more high activity can be obtained, and it is much more desirable. In this case, the higher one of extent of amalgam decomposition of a hydroxylation titanium slurry is desirable, as a standard of amalgam decomposition, it is desirable that the light transmittance of a slurry is light / with a wavelength of 300nm] 80% or more about light with a wavelength of 500nm at the time of 17.5**0.5%, and it is much more desirable that it is 90% or more. Since a titanium dioxide with the small one big [specific surface area] is obtained and amalgam decomposition tends to progress, the diameter of a micell of hydroxylation titanium has 100nm or less, 10, or desirable 80nm. As for heat-treatment temperature, it is desirable that it is 100-700 degrees C. Heating temperature is SO₃ above 700 degrees C. Since the activity of the photocatalyst with which most parts are obtained since a mind handbill and crystal growth progress too much and specific surface area becomes small falls, it is not desirable. Moreover, improvement in activity is hardly accepted and a titanium dioxide is not [that near and a property tend to change / heat-treatment temperature / below 100 degrees C at an indeterminate form] desirable what added the ammonium sulfate to the top where handling is difficult.

[0010] Since there is much moisture evaporation at the time of slurry desiccation in 10g/l. or less, as for the titanium dioxide at the time of addition of a sulfuric acid or an ammonium sulfate, or hydroxylation titanium slurry concentration, at the time of filtration desiccation, there are many spill rates of a sulfuric acid or an ammonium sulfate, and it is not economical to it. In 400 or more g/l, viscosity of slurry concentration is high, and since homogeneity addition processing of a sulfuric acid is difficult, it is not desirable. It is desirable to grind to 5mm or less furthermore, in the case of heating, since it will be easy to produce the segregation for a sulfuric acid if a cake is large, and to carry out. Moreover, after adding a zirconium dioxide and tungstic oxide to hydroxylation titanium and a titanium dioxide, photocatalyst activity can be raised also by adding a part for a sulfuric acid. Hereafter, although this invention is explained more to a detail based on an example, it does not pass over these examples to instantiation to the last, and they do not restrict the range of this invention at all.

[0011] an example 1 sulfuric-acid method metatitanic acid slurry (the diameter of a micell is a 30nm thing, a slurry pH 2.0, and concentration 300 g/l by observation by the transparency type electron microscope) -- caustic alkali of sodium -- adding -- neutralizing -- filtration washing -- carrying out -- TiO₂ Receiving SO₃ a part -- it considers as 0.2% or less of slurry. Addition and Slurry pH are lowered for concentrated hydrochloric acid to 1.0 by making slurry concentration into 100 g/l, and stirring is continued one whole day and night. When the slurry diluted with pure water was put into the quartz cell (0.1cm in 4.0cmx1.0cm, thickness) using U-Best50 of Jasco Corp., light transmittance was measured and the light transmittance of 300nm was adjusted to 17.3%, the light transmittance of 500nm was 97.5%. Caustic alkali of sodium is added again, Slurry pH is set to 6.5, and the electrical conductivity of liquid is 100microS/cm². To the slurry (100 g/l) washed until it became, it is concentrated sulfuric acid TiO₂ Receiving SO₃ After the part stirred for 30 minutes at the amount addition and the room temperature used as 10.0wt(s)%, the slurry whole quantity was dried at 100 degrees C. SO₃ according to the carbon sulfur analysis apparatus made from LECO in specific surface area of 124m² / g by Shimadzu Flo-***, and 119A of diameters of X-ray microcrystal after an Ishikawa style grinding machine ground the desiccation cake to the particle size of 5mm or less, when it calcinated for 30 minutes in the furnace set as 500 degrees C The anatase mold titanium dioxide of 7.32% of amounts was obtained. The specific surface area, the diameter of X-ray microcrystal, and SO₃ An amount is shown in Table 1.

[0012] 10mg balance picking and a rubber stopper were made the glass vial bottle of 120ml of content volume for the titanium dioxide obtained above, and acetaldehyde gas was poured in to the amount from which the concentration in a bottle is set to 1000 ppm. They are the ultraviolet rays of to [outside a bottle] the black light 4.0 mW/cm² When it irradiated and change of the acetaldehyde gas concentration by UV irradiation time amount was measured by the gas chromatograph G-3800 (FID detector) made from YANAKO, in 15 minutes, it was set to 60 ppm in 290 ppm and 30 minutes, and was set to 0 ppm by 45 minutes. Moreover, the acetic acid intermingled as an impurity in the acetaldehyde was also removed. It is shown in Table 2 by making change of acetaldehyde concentration into cracking severity. The layer of the sample powder mixed with soybean oil by homogeneity was obtained by applying to a glass plate 10g of ethyl acetate which melted 0.4g of soybean oil for 10g of titanium dioxides obtained above, and the paste which put into the mayonnaise bottle (120ml) with glass bead 50g, and shook for 10

minutes with the paint conditioner with a 3-mil doctor blade, and it being air-dry and removing ethyl acetate. It was 2.8wt% when the carbon content of a sample was measured by the carbon sulfur analysis apparatus made from LECO. They are black light ultraviolet rays about the sample after an air dried in 25 degrees C of atmospheric temperature, and 50% of relative humidity 4.0-4.2 mW/cm² After irradiating for 2 hours, it was 0.1wt%, when it failed to scratch from a glass plate and the carbon content was measured. The percentage reduction of the carbon content of the sample before and behind UV irradiation is shown in Table 2 as cracking severity of oil.

[0013] two to example 13 example 1 -- setting -- amalgam decomposition and the slurry (100 g/l) neutralized and washed -- a sulfuric acid -- TiO₂ Receiving SO₃ a part -- although it is the range of 0.2 - 20.0wt% and the heat-treatment temperature of a desiccation cake was changed in 100-700 degrees C as an addition -- specific surface area, the diameter of X-ray microcrystal, and SO₃ An amount is shown in Table 1. Moreover, the acetaldehyde cracking severity by the UV irradiation and the cracking severity of oil are shown in Table 2.

[0014] example 14 example 1 -- setting -- the metatitanic acid slurry of the phase in front of amalgam decomposition -- an ammonium sulfate -- TiO₂ Receiving SO₃ a part -- ***** -- 10.0wt(s)% -- although it added and the desiccation cake was calcinated at 500 degrees C -- specific surface area, the diameter of X-ray microcrystal, and SO₃ an amount -- Table 1 -- moreover, the cracking severity of the acetaldehyde by UV irradiation and oil is shown in Table 2.

[0015] grinding after carrying out filtration washing of the metatitanic acid slurry of the phase in front of amalgam decomposition and heat-treating at 500 degrees C after desiccation in example 15 example 1, and pure water -- repulping -- a slurry (100 g/l) -- carrying out -- an ammonium sulfate -- TiO₂ Receiving SO₃ a part -- ***** -- 10.0wt(s)% -- although it added and the dry cake was heat-treated at 500 degrees C, specific surface area, the diameter of X-ray microcrystal, and SO₃ amount are shown in Table 1. Moreover, the cracking severity of the acetaldehyde by the UV irradiation and oil is shown in Table 2.

[0016] It sets in the one to example of comparison 4 example 1, and is SO₃ at amalgam decomposition and the slurry neutralized and washed. The addition of a part is TiO₂. Although it received and the following [0.2wt%] and heat-treatment temperature of a desiccation cake were made into 700 degrees C or more, they are specific surface area, a diameter of X-ray microcrystal, and SO₃. An amount is shown in Table 1. Moreover, the cracking severity of the acetaldehyde by those UV irradiation and oil is shown in Table 2.

Like example of comparison 5 example 1, the metatitanic acid slurry of 80nm of diameters of a micell was neutralized, addition and Slurry pH were lowered for concentrated hydrochloric acid to the slurry which carried out filtration washing to 1.0, and stirring was continued one whole day and night. When the light transmittance of the slurry diluted with pure water was measured using U-Best50 of Jasco Corp. and light transmittance of 300nm was made into 17.5%, the light transmittance of 500nm was 56.5%. They are after neutralization and washing and concentrated sulfuric acid about this slurry like an example 1 TiO₂ Receiving SO₃ Although it became 10wt(s)%, and the part carried out amount addition and heat-treated at 500 degrees C after desiccation, they are specific surface area, a diameter of X-ray microcrystal, and SO₃. An amount is shown in Table 1. Moreover, the cracking severity of the acetaldehyde by those UV irradiation and oil is shown in Table 2.

[0017] Although the slurry after neutralization washing and before amalgam decomposition was heat-treated without the additive at desiccation and 500 degrees C as it was in example of comparison 6 example 1, they are specific surface area, a diameter of X-ray microcrystal, and SO₃. The cracking severity of the acetaldehyde according an amount to UV irradiation and oil is shown in Table 1 in Table 2 again.

It is a perchloric acid zirconium to the slurry which carried out amalgam decomposition in the example 7 of a comparison, and eight examples 1 TiO₂ Receiving ZrO₂ After [used as 4.0wt(s)%] carrying out amount addition, caustic alkali of sodium is added, Slurry pH is set to 6.5, and the electrical conductivity of a supernatant is 100microS/cm². It washed until it became. It is tungstic-acid ammonium to a slurry (100 g/l) TiO₂ Receiving WO₃ After the part stirred for 30 minutes at the amount addition and the room temperature used as 1.0wt(s)%, the slurry whole quantity was dried at 100 degrees C, and an Ishikawa style grinding machine ground the desiccation cake to the particle size of 5mm or less. the inside of the furnace which set this as 500 and 700 degrees C -- for 30 minutes -- heat-treating -- ZrO₂-WO₃ 5.0wt(s)% -- the added titanium dioxide was obtained. The specific surface area of these things and the diameter of X-ray microcrystal are shown in Table 1. Moreover, the cracking severity of the acetaldehyde by the UV irradiation and oil is shown in Table 2.

[0018] It is a stannic chloride to the slurry which carried out amalgam decomposition in the example 9 of a comparison, and ten examples 1 TiO₂ Receiving SnO₂ After [used as 5.0wt(s)%] carrying out amount addition, caustic alkali of sodium is added, Slurry pH is set to 6.5, and the electrical conductivity of a supernatant is 2.100microS/cm. It washed until it became. After carrying out filtration washing of the slurry and drying at 100 degrees C, an Ishikawa style grinding machine ground the desiccation cake to the particle size of 5mm or less. the inside of the furnace which set this as 500 and 700 degrees C -- for 30 minutes -- heat-treating -- SnO₂ 5.0wt(s)% -- the added titanium dioxide was obtained. The specific surface area of these things and the diameter of X-ray microcrystal are shown in Table 1. Moreover, the cracking severity of the acetaldehyde by the UV irradiation and oil is shown in Table 2.

[0019] It is a perchloric acid zirconium to the slurry which carried out amalgam decomposition in the example 11 of a comparison, and 12 examples 1 TiO₂ Receiving ZrO₂ After [used as 5.0wt(s)%] carrying out amount addition, caustic alkali of sodium is added, Slurry pH is set to 6.5, and the electrical conductivity of a supernatant is 100microS/cm². It washed until it became. After carrying out filtration washing of the slurry and drying at 100 degrees C, an Ishikawa style grinding machine ground the desiccation cake to the particle size of 5mm or less. the inside of the furnace which set this as 500 and 700 degrees C -- for 30 minutes -- heat-treating -- ZrO₂ 5.0wt(s)% -- the added titanium dioxide was obtained. The specific surface area of

these things and the diameter of X-ray microcrystal are shown in Table 1. Moreover, the cracking severity of the oil by the UV irradiation is shown in Table 2.

[0020]

[Table 1]

表 1

実施例	SO ₂ 添加量 wt%	SO ₂ 以外の 添加量 wt%	焼成温度 ℃	SO ₂ 含有量 wt%	比表面積 m ² /g	結晶子径 nm
1	10.0		500	7.8	124	119
2	10.0		100	8.1	300	84
3	10.0		200	8.5	297	84
4	10.0		300	8.8	249	85
5	10.0		400	8.2	210	88
6	10.0		600	3.3	83	172
7	10.0		700	1.2	53	248
8	5.0		500	4.8	124	127
9	2.0		500	2.0	110	155
10	1.0		500	1.0	108	161
11	0.5		500	0.6	103	165
12	0.2		500	0.3	103	169
13	20.0		500	13.2	131	97
14	10.0		500	6.8	115	120
15	10.0		500	9.3	107	169
比較例						
1	0.0		300	0.1	160	126
2	0.0		500	0.1	107	168
3	0.0		700	0.1	44	274
4	10.0		800	0.1	25	388
5	0.0		500	0.1	110	132
6	0.0		500	0.1	105	141
7		ZrO ₂ -VO ₂ 5.0	500	0.0	135	109
8		5.0	700	0.0	72	208
9		SnO ₂ 5.0	500	0.0	128	115
10		5.0	700	0.0	65	213
11		ZrO ₂ 5.0	500	0.0	139	105
12		5.0	700	0.0	76	202

[0021]

[Table 2]

表 2

実施例	7-ヒドロキシ分解率 (%)			油分解率 (%)
	15分	30分	45分	
1	71	94	100	96
2	65	86	93	96
3	68	87	95	89
4	69	88	95	92
5	62	82	93	89
6	62	78	87	82
7	54	64	81	58
8	72	95	99	91
9	62	79	89	83
10	56	81	93	74
11	48	81	95	67
12	50	81	95	71
13	70	89	98	90
14	62	78	95	97
15	70	85	90	94
比較例				
1	32	60	68	56
2	26	52	60	68
3	26	45	61	56
4	8	18	26	50
5	10	20	30	49
6	30	55	68	70
7	25	43	60	62
8	28	50	70	63
9	33	54	72	67
10	32	50	70	63
11	23	38	67	69
12	28	54	72	71

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-942

(43) 公開日 平成9年(1997)1月7日

(51) Int. Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	P I	技術表示箇所
B 0 1 J 35/02			B 0 1 J 35/02	J
21/06			21/06	
27/053			27/053	

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平7-172965

(22) 出願日 平成7年(1995)6月16日

(71) 出願人 000109255

チタン工業株式会社

山口県宇部市大字小串1978番地の25

(71) 出願人 000006242

松下精工株式会社

大阪府大阪市城東区今福西6丁目2番61号

(72) 発明者 栗原得光

山口県宇部市大字小串1978番地の25 チタ

ン工業株式会社内

(72) 発明者 森光廣一

山口県宇部市大字小串1978番地の25 チタ

ン工業株式会社内

(74) 代理人 井理士 千田 裕 (外1名)

最終頁に続く

(54) 発明の名称 二酸化チタンを基体とする光触媒及びその製造方法

(57) 要約

【目的】 SO_2 分を含有する二酸化チタンを基体とする光触媒及びその製造方法。【構成】 SO_2 分を0.2~20.0wt%含有し、比表面積が50~3000 m^2/g 、結晶子径が80~250オングストロームの範囲にある二酸化チタンは優れた光触媒活性を示す。これは二酸化チタン又は水酸化チタンに、硫酸又は硫酸を SO_2 分として0.2~20.0wt%添加して、700℃以下で加熱処理することによって得られる。

(2)

特開平9-942

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 SO_3 分を二酸化チタンに対して0.2～20wt%含有し、比表面積が50～300 m^2/g 、結晶子径が80～250オングストロームの範囲にある、二酸化チタンを基体とする光触媒。

【請求項2】 未乾燥水酸化チタンのスラリーに対して、硫酸又は硫酸を、 TiO_2 に対する SO_3 分が0.2～20wt%となる量で添加混合したスラリーを乾燥し、得られたケーキを100～700℃で加熱する請求項1記載の光触媒の製造方法。

【請求項3】 加熱処理温度が700℃以下の二酸化チタンを水に分散させたスラリーに対して、硫酸又は硫酸を、 TiO_2 に対する SO_3 分が0.2～20wt%となる量で添加混合したスラリーを乾燥し、得られたケーキを100～700℃で加熱する請求項1記載の光触媒の製造方法。

【請求項4】 水酸化チタンのミセル径が10～80nmの範囲にある請求項2の光触媒の製造方法。

【請求項5】 水酸化チタンスラリーが、300nmでの光透過率が17.5±0.5%のとき、500nmでの光透過率が80%以上である請求項2記載の光触媒の製造方法。

【請求項6】 硫酸又は硫酸の添加前の水酸化チタンのスラリー濃度が10～400 g/l であって、スラリー乾燥後のケーキを5mm以下に粉砕した後に加熱を行う、請求項2記載の光触媒の製造方法。

【請求項7】 脱臭剤である、請求項1記載の光触媒。

【請求項8】 油分解剤である、請求項1記載の光触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は新規な光触媒及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 光触媒用二酸化チタンでは紫外線を照射すると、光励起により価電子帯から伝導帯に電子が移行して、生成した電子と正孔が表面に移動して、正孔は表面物質の酸化に、電子は還元に関与することで、各種化合物の分解や、殺菌効果を示す。二酸化チタンの光触媒活性を向上させる方法として、 Pt や WO_3 、 MoO_3 、 ZrO_2 などの金属及び金属酸化物を添加することが知られている。これらの金属及び金属酸化物は、電子と正孔が表面に移動するのを助けると考えられるが、高価であり、かつ人体への安全性や環境に対する持続的な汚染の危険がある。また、今までに一般の触媒用二酸化チタンでは硫酸分を添加して加熱した例はあるが、 SO_3 分を添加された二酸化チタンを光触媒として使用することを開示した例はない。特開昭52-123988号、特開昭52-138491号では、触媒成型体の機械的強度などを改良するために酸化チタン又は水酸化チタンに硫

2

酸分を添加して成形、焼成しているが、硫酸分はバインダーとして使用されているにすぎない。特開平01-301518号も触媒、触媒担体の耐熱性、成型品強度の改良のために、硫酸分を焼結防止剤として水酸化チタンに添加、焼成するものである。特開平04-27429号、特開平04-90825号は、触媒、担体として活性向上のために、二酸化チタンに硫酸分を添加、焼成したものであるが、これらの一般の触媒用二酸化チタンでは、固体酸強度を大にすることのみを目的として硫酸分を添加しているにすぎない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記の問題を解決することを目的とし、 Pt や WO_3 、 MoO_3 、 ZrO_2 などの金属及び金属酸化物を添加した二酸化チタンである光触媒と比較して同等の活性を有し、人体への安全性や環境汚染に対して安全性が高く、かつ安価に製造できる光触媒を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、これらの要求を満たすべく、鋭意検討を行った結果、 SO_3 分の添加が従来の触媒用二酸化チタンで考えられてきた固体酸としての効果ばかりでなく、光触媒活性の向上にも奇与することを見出し、さらに SO_3 含有量、比表面積、及び結晶子径を調整することにより、重金屬添加品と同等以上の優れた光触媒活性を示し、かつ安価で持続的な汚染の心配が無く使用できる光触媒が得られることを見出して本発明を完成した。すなわち、本発明は、 SO_3 分を二酸化チタンに対して0.2～20wt%含有し、比表面積が50～300 m^2/g 、結晶子径が80～250オングストロームの範囲にある、二酸化チタンを基体とする光触媒を提供する。なお、ここでいう比表面積及び結晶子径は、主に加熱温度によって決まるものであり、加熱温度が高くなるほど結晶が成長し、焼結が進行するため比表面積は小さくなり結晶子径は大きくなる。 SO_3 分のより好ましい含有量は、脱臭剤として使用する場合は、0.3～20wt%であり、最も好ましくは1.0～15.0wt%である。また油分解剤として使用する場合は、1.0～20.0wt%であり、最も好ましくは2.0～15.0wt%である。比表面積は用途に関係なく、50～300 m^2/g 、好ましくは70～300 m^2/g である。

【0005】 光触媒の活性は反応物質との接触効率が高いほど良好であり、そのためには比表面積が大きい方が好ましい。具体的には、比表面積は50 m^2/g より小さい場合には活性が不十分であり好ましくない。また、比表面積が300 m^2/g 以上の場合には、粒子間の凝集力が極めて強くなるため、粉砕、分散などの後処理が困難となるため好ましくない。

【0006】 結晶子径は、80～250オングストロームの範囲にあることが好ましい。結晶子径が80オング

(3)

特開平9-942

3

ストロームより小さいものは加熱がほとんどされていない不定形のものであり、特性が変化しやすく取り扱いが困難である。また、2500オングストロームより大きなものは700℃を超える高温で加熱したものであり、結晶の成長が進みすぎて比表面積が小さくなるため活性が劣る。本発明の光触媒の基体である二酸化チタンとしては、ルチル型、アナターゼ型のどちらも使用できるが、アナターゼ型が好ましい。

【0007】本発明でいう光触媒とは、紫外線などの光を照射することにより触媒活性を示す物質をいう。具体的には、光を照射することにより各種有機物質及び無機物質の分解除去、殺菌などを行うことができ、例えばアセトアルデヒドやメルカプタン、タバコやトイレなどの悪臭ガスや油分等の分解除去、菌類や藻類の殺菌、除去などの目的で好適に使用できる。本発明の光触媒はW、Sn、Mo、V、Mn、Zn、Zr、Nb、Cd、Ag、Pb、Fe、Pt、Pd、Ni及びCuなどの金属またはその酸化物等の触媒活性を向上させる物質をさらに含むことも好ましい。また本発明の光触媒は、銀、銅、亜鉛等の抗菌物質や他の機能性物質と併用することもできる。

【0008】本発明の光触媒は、未乾燥水酸化チタンのスラリーまたは加熱処理温度が700℃以下の二酸化チタンを水に分散させたスラリーに、硫酸又は硫安を、TiO₂に対するSO₃分が0.2～20wt%となる量で添加混合したスラリーを乾燥し、得られたケーキを100～700℃で加熱することにより製造することができる。SO₃分の添加は酸化チタン粒子の触媒活性を高めるばかりでなく、加熱時の酸化チタン粒子の焼結を防止し、分散を容易にする効果がある。そのため加熱処理温度が700℃以下の二酸化チタンを水に分散させたスラリーよりも、未乾燥水酸化チタンのスラリーに対して、SO₃分を添加したものがより好ましい。

【0009】さらに水酸化チタンをミセルまで解離した後、硫酸分を添加すると、より微細な二酸化チタン粒子が得られ、より活性の高い光触媒を得ることができ、より一層好ましい。この場合、水酸化チタンスラリーの解離の程度は高い方が好しく、解離の目安としてスラリーの光透過率が、波長300nmの光について17.5±0.5%のときに、波長500nmの光について80%以上であることが好しく、90%以上であることがより一層好ましい。水酸化チタンのミセル径は小さな方が比表面積の大きな二酸化チタンが得られ、かつ解離が進み易いので、100nm以下、10乃至80nmが好ましい。加熱処理温度は、100～700℃であることが望ましい。加熱温度が700℃以上ではSO₃分の大部分が気散し、かつ結晶の成長が進みすぎて比表面積が小さくなるため、得られる光触媒の活性が低下するので好ましくない。また加熱処理温度が100℃以下では二酸化チタンは不定形に近く、特性が変化しやすく取り扱い

4

が困難な上に、硫酸を添加したものでは、ほとんど活性の向上が認められず、好ましくない。

【0010】硫酸又は硫安の添加時の二酸化チタン又は水酸化チタンスラリー濃度が10g/l以下では、スラリー乾燥時の水分蒸発量が多いため、また濾過乾燥時には硫酸又は硫安の流失割合が多く、経済的でない。スラリー濃度が400g/l以上では、粘度が高く、硫酸の均一添加処理が困難なため、好ましくない。さらに加熱の際に、ケーキが大きいと硫酸分の偏析が生じやすいので、5mm以下に粉碎して行うのが好ましい。また水酸化チタン、二酸化チタンに酸化ジルコニウムや酸化タングステンを添加した後、硫酸分を加えることによっても、光触媒活性を向上させることができる。以下、本発明を実施例に基づいてより詳細に説明するが、これらの実施例はあくまでも例示にすぎず、本発明の範囲をなんら制限するものではない。

【0011】実施例1

硫酸法メタチタン酸スラリー（透過式電子顕微鏡による観察でミセル径は30nmのもの、スラリーpH2.0、濃度300g/l）に苛性ソーダを添加して中和し、濾過洗浄して、TiO₂に対するSO₃分が0.2%以下のスラリーとする。スラリー濃度を100g/lとして、濃硫酸を添加、スラリーpHを1.0まで下げて一昼夜攪拌を続ける。日本分光（株）のU-Best50を用いて、純水で希釈したスラリーを石英セル（4.0cm×1.0cm、厚さ0.1cm）に入れ光透過率を測定し、300nmの光透過率を17.3%に調整したところ、500nmの光透過率は97.5%であった。再度苛性ソーダを添加してスラリーpHを6.5とし、液の電気伝導度が100μS/cm²になるまで洗浄したスラリー（100g/l）に、濃硫酸をTiO₂に対するSO₃分が10.0wt%となる量添加、室温で30分間攪拌した後、スラリー全量を100℃で乾燥した。石川式濾過機で乾燥ケーキを5mm以下の粒径まで粉碎した後、500℃に設定した炉内で30分間焼成したところ、島津製作所製フローソープによる比表面積124m²/g、X線結晶子径119オングストロームで、LECO社製炭素硫黄分析装置によるSO₃量7.32%のアナターゼ型二酸化チタンが得られた。その比表面積、X線結晶子径及びSO₃量を表1に示す。

【0012】上記で得られた二酸化チタンを内容積120mlのガラス製バイアル瓶に10mg秤取り、ゴム栓をして、アセトアルデヒドガスを瓶内の濃度が1000ppmになる量まで注入した。瓶の外からブラックライトの紫外線を4.0mW/cm²で照射して、紫外線照射時間によるアセトアルデヒドガス濃度の変化を、ヤナコ製ガスクロマトグラフG-3800（FID検出器）で測定したところ、15分で290ppm、30分で60ppm、45分で0ppmになった。又、アセトアルデヒドに不純物として混在していた酢酸も除去された。

(4)

特開平9-942

5

アセトアルデヒド濃度の変化を分解率として表2に示す。前記で得られた二酸化チタン10gを、大豆油を0.4g溶かした酢酸エチル10g、ガラスビーズ50gと共にマヨネーズ瓶(120ml)に入れてベントコンディショナーで10分間振とうしたペーストを、3ミルのドクターブレードでガラス板に塗布し、風乾して酢酸エチルを除くことで、大豆油と均一に混合された試料粉末の層を得た。LECO社製炭素硫黄分析装置により、試料の炭素量を測定したところ、2.8wt%であった。風乾後の試料を気温25℃、相対湿度50%で、

【0013】実施例2-13

実施例1において、解膠、中和、洗浄したスラリー(100g/l)で、硫酸を TiO_2 に対する SO_3 分の添加量として、0.2~20.0wt%の範囲で、また乾燥ケーキの加熱処理温度を100~700℃の範囲で変えたものの比表面積、X線結晶子径及び SO_3 量を表1に示す。またその紫外線照射によるアセトアルデヒド分解率及び油分の分解率を表2に示す。

【0014】実施例14

実施例1において、解膠直前の段階のメタチタン酸スラリーに、硫酸を、 TiO_2 に対する SO_3 分として10.0wt%添加し、乾燥ケーキを500℃で焼成したものの比表面積、X線結晶子径及び SO_3 量を表1に示す。またその紫外線照射によるアセトアルデヒド及び油分の分解率を表2に示す。

【0015】実施例15

実施例1において、解膠直前の段階のメタチタン酸スラリーを濾過洗浄し、乾燥後、500℃で加熱処理した後、粉砕、純水にリバルブしてスラリー(100g/l)とし、硫酸を TiO_2 に対する SO_3 分として10.0wt%添加して乾燥したケーキを500℃で加熱処理したものの比表面積、X線結晶子径及び SO_3 量を表1に示す。また、その紫外線照射によるアセトアルデヒド及び油分の分解率を表2に示す。

【0016】比較例1-4

実施例1において、解膠、中和、洗浄したスラリーで、 SO_3 分の添加量が TiO_2 に対して0.2wt%以下のもの、及び乾燥ケーキの加熱処理温度を700℃以上としたものの比表面積、X線結晶子径及び SO_3 量を表1に示す。またそれらの紫外線照射によるアセトアルデヒド及び油分の分解率を表2に示す。

比較例5

実施例1と同様にして、ミセル径80nmのメタチタン酸スラリーを中和、濾過洗浄したスラリーに濃硫酸を添加、スラリーpHを1.0まで下げて一昼夜攪拌を続けた。日

6

本分光(株)のU-Best50を用いて、純水で希釈したスラリーの光透過率を測定したところ、300nmの光透過率を17.5%としたとき、500nmの光透過率は56.5%であった。実施例1と同様にして、このスラリーを中和、洗浄後、濃硫酸を TiO_2 に対する SO_3 分が10wt%となる量添加し、乾燥後、500℃で加熱処理したものの比表面積、X線結晶子径及び SO_3 量を表1に示す。またそれらの紫外線照射によるアセトアルデヒド及び油分の分解率を表2に示す。

【0017】比較例6

実施例1において、中和洗浄後、解膠前のスラリーを、そのまま添加物無しで乾燥、500℃で加熱処理したものの比表面積、X線結晶子径及び SO_3 量を表1に示す。またその紫外線照射によるアセトアルデヒド及び油分の分解率を表2に示す。

比較例7、8

実施例1において、解膠したスラリーに過塩素酸ジルコニウムを、 TiO_2 に対する ZrO_2 が4.0wt%となる量添加した後、苛性ソーダを添加してスラリーpHを6.5とし、上澄みの電気伝導度が100 $\mu S/cm^2$ になるまで洗浄した。スラリー(100g/l)にタンゲステン酸アンモニウムを、 TiO_2 に対する WO_3 分が1.0wt%となる量添加、室温で30分間攪拌した後、スラリー全量を100℃で乾燥し、石川式播種機で乾燥ケーキを5mm以下の粒径まで粉砕した。これを500及び700℃に設定した炉内で30分間加熱処理して、 ZrO_2 - WO_3 を5.0wt%添加した二酸化チタンを得た。これらのものの比表面積、X線結晶子径を表1に示す。またその紫外線照射によるアセトアルデヒド及び油分の分解率を表2に示す。

【0018】比較例9、10

実施例1において、解膠したスラリーに塩化第二スズを、 TiO_2 に対する SnO_2 が5.0wt%となる量添加した後、苛性ソーダを添加してスラリーpHを6.5とし、上澄みの電気伝導度が100 $\mu S/cm^2$ になるまで洗浄した。スラリーを濾過洗浄し、100℃で乾燥した後、石川式播種機で乾燥ケーキを5mm以下の粒径まで粉砕した。これを500及び700℃に設定した炉内で30分間加熱処理して、 SnO_2 を5.0wt%添加した二酸化チタンを得た。これらのものの比表面積、X線結晶子径を表1に示す。またその紫外線照射によるアセトアルデヒド及び油分の分解率を表2に示す。

【0019】比較例11、12

実施例1において、解膠したスラリーに過塩素酸ジルコニウムを、 TiO_2 に対する ZrO_2 が5.0wt%となる量添加した後、苛性ソーダを添加してスラリーpHを6.5とし、上澄みの電気伝導度が100 $\mu S/cm^2$ になるまで洗浄した。スラリーを濾過洗浄し、100℃で乾燥した後、石川式播種機で乾燥ケーキを5mm以下の粒径まで粉砕した。これを500及び700℃に設定し

(5)

特開平9-942

7

8

た炉内で30分間加熱処理して、 ZrO_2 を5.0wt %より油分の分解率を表2に示す。

%添加した二酸化チタンを得た。これらのものの比表面積 [0020]

積、X線結晶子径を表1に示す。またその紫外線照射に* [表1]

表 1

実施例	50 ₂ 添加量 wt%	50 ₂ 以外の 添加量 wt%	焼成温度 ℃	50 ₂ 含有量 wt%	比表面積 m ² /g	結晶子径 nm (XRD)
1	10.0		500	7.3	124	119
2	10.0		100	8.1	300	84
3	10.0		200	8.5	297	84
4	10.0		300	8.8	249	85
5	10.0		400	8.2	210	88
6	10.0		600	9.9	83	172
7	10.0		700	1.2	53	243
8	5.0		500	4.8	124	127
9	2.0		500	2.0	110	155
10	1.0		500	1.0	106	161
11	0.5		500	0.6	108	165
12	0.2		500	0.3	108	169
13	20.0		500	19.2	131	97
14	10.0		500	6.8	115	120
15	10.0		500	9.9	107	169
比較例						
1	0.0		800	0.1	160	136
2	0.0		500	0.1	107	169
3	0.0		700	3.1	44	274
4	10.0		800	0.1	25	888
5	0.0		500	0.1	110	182
6	0.0		500	0.1	105	141
7		ZrO ₂ -TiO ₂ 5.0	500	0.0	185	109
8		5.0	700	0.0	72	208
9		SnO ₂ 5.0	500	0.0	128	115
10		5.0	700	0.0	35	213
11		ZnO ₂ 5.0	500	0.0	139	105
12		5.0	700	0.0	76	202

[0021]

[表2]

(6)

特開平9-942

10

9
表 2

実施例	70/70/70 分解率 (%)			飽分解率 (%)
	15分	30分	45分	
1	71	94	100	98
2	65	86	93	96
3	68	87	95	89
4	69	88	95	92
5	62	82	93	89
6	62	78	87	82
7	54	64	81	58
8	72	93	99	91
9	62	79	89	83
10	56	81	93	74
11	48	81	95	67
12	50	81	95	71
13	70	89	98	90
14	62	78	95	97
15	70	85	90	94
比較例				
1	32	60	68	56
2	26	52	60	68
3	26	45	61	56
4	8	18	26	50
5	10	26	30	49
6	80	55	68	70
7	25	48	60	62
8	28	56	70	68
9	33	54	72	67
10	32	50	70	63
11	23	38	47	60
12	28	54	72	71

10

20

30

フロントページの続き

(72)発明者 部坂秀樹
山口県宇部市大字小串1978番地の25 チタ
ン工業株式会社内

(72)発明者 斎藤辰夫
山口県宇部市大字小串1978番地の25 チタ
ン工業株式会社内

(72)発明者 歌川敏男
大阪府大阪市城東区今福西6丁目2番61号
松下精工株式会社内

(72)発明者 加藤健司
大阪府大阪市城東区今福西6丁目2番61号
松下精工株式会社内

(72)発明者 村山拓也
大阪府大阪市城東区今福西6丁目2番61号
松下精工株式会社内